

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 58.520

N° 1.477.048

Classification internationale : C 07 c // A 61 k

Nouveaux agents tensio-actifs non ioniques et leur procédé de préparation. (Invention : Grégoire KALOPISSIS et Guy VANLERBERGHE.)

Société anonyme dite : L'ORÉAL résidant en France (Seine).

Demandé le 21 avril 1966, à 16<sup>h</sup> 6<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 6 mars 1967.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 15 du 14 avril 1967.)

(3 demandes déposées dans le Grand-Duché de Luxembourg au nom de la demanderesse : un brevet le 23 avril 1965, sous le n° 48.458; deux brevets additionnels les 22 novembre 1965, sous le n° 49.902, et 6 avril 1966, sous le n° 50.850.)

On dispose actuellement de nombreux agents de surface non-ioniques dont la constitution et les propriétés sont très variées.

Néanmoins, les produits connus et obtenus à partir de matières premières courantes ne présentent pas simultanément toutes les caractéristiques souhaitables en vue d'un bon nombre d'applications.

Ainsi parmi les monoéthers de polyéthylèneglycol dont la chaîne lipophile comporte au moins huit atomes de carbone, les meilleurs détergents et moussants sont en général les plus irritants vis-à-vis des muqueuses. En outre, par association avec des agents de surface cationiques, ils donnent lieu à une synergie d'agressivité particulièrement gênante.

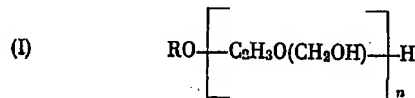
D'autre part, les dérivés des polyols et des sucres, notamment les esters, ont suscité beaucoup d'intérêt du fait qu'ils sont inoffensifs. Ils présentent cependant divers inconvénients qui tiennent à leur composition. En particulier le caractère non sélectif des réactions de préparation de ces produits entraîne la formation d'un mélange de constituants ayant une ou plusieurs chaînes lipophiles par molécule. Lorsque ces produits sont destinés à des applications pour lesquelles la solubilité dans l'eau est une condition nécessaire, ils doivent donc être soumis à des purifications onéreuses.

Par introduction de substituants hydrophiles sur la chaîne hydrocarbonée ou bien par addition d'oxyde d'éthylène sur les groupements hydroxyles libres, on peut améliorer l'hydrosolubilité de ces composés : cependant, d'une manière générale, lesdits composés ne sont pas de bons moussants même lorsqu'ils ont une chaîne hydrocarbonée de longueur moyenne. De ce fait, ils sont utilisables plutôt comme émulsionnants.

La présente invention a pour but de fournir, à partir de matières premières industrielles courantes, des agents de surface non-ioniques qui sont à la

fois stables, très hydrophiles, non irritants, non toxiques et utilisables comme mouillants, moussants, détergents ou émulsionnants.

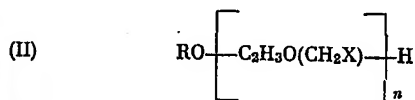
La présente invention a pour objet un procédé de préparation de nouveaux composés tensio-actifs non ioniques de formule :



dans laquelle R représente une chaîne lipophile qui peut être un radical alcoyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé comportant de 8 à 22 atomes de carbone ou bien un radical alcoylaryle à chaîne alcoyle linéaire ou ramifiée, et dans laquelle n est un nombre inférieur ou égal à 10, essentiellement caractérisé par ce fait que l'on fait agir par réaction de polyaddition sur un composé hydroxylé de formule ROH, R ayant la signification ci-dessus indiquée, n molécules d'épialohydrine du glycérol et que l'on effectue ensuite l'hydroxylation du produit obtenu au moyen d'un sel d'acide carboxylique.

La présente invention a également pour objet le produit industriel nouveau que constituent les agents de surface non ioniques de formule (I) obtenus par le procédé susmentionné.

La présente invention a enfin pour objet, à titre de produit industriel nouveau, les produits intermédiaires que l'on obtient au cours du procédé de préparation susmentionné, après la réaction de polyaddition et avant la réaction d'hydroxylation, ces composés répondant à la formule :



dans laquelle R a la signification indiquée précé-

demment,  $n$  est un nombre supérieur à 2 et inférieur ou égal à 10 et X représente un halogène.

Il est clair qu'au cours de la réaction de polyaddition qui forme la première phase du procédé de la préparation selon l'invention, il se forme un mélange de composés répondant tous à la formule générale (II), mais pour lesquels le nombre de molécules d'épihalohydrine du glycérol fixé peut être supérieur ou inférieur à la valeur statistique moyenne correspondant au nombre de molécules d'épihalohydrine du glycérol mises en œuvre pour une molécule de composé hydroxylé. Il en résulte que le procédé de préparation selon l'invention permet d'obtenir un mélange de composés ayant des chaînes hydrophiles plus ou moins importantes suivant la valeur du nombre  $n$  qui intervient dans la formule (I), l'ensemble des valeurs  $n$  étant réparti statistiquement autour d'une valeur moyenne correspondant au nombre de molécules d'épihalohydrine du glycérol mises en œuvre pour une molécule de composé hydroxylé.

Mais le fait important qu'il convient de souligner et qui correspond à l'un des avantages essentiels du procédé de préparation selon l'invention, est que celui-ci conduit à la formation de composés ayant une seule chaîne lipophile pour une chaîne hydrophile.

Par ailleurs, il convient de préciser que le procédé de préparation selon l'invention permet de régler à volonté le caractère hydrophile et le caractère lipophile du produit obtenu en choisissant la valeur du nombre  $n$  : lorsque  $n$  est au moins égal au tiers du nombre d'atomes de carbone de la chaîne lipophile, on obtient des détergents solubles dans l'eau. Par ailleurs, les dérivés dont la chaîne lipophile contient de 10 à 14 atomes de carbone se caractérisent par de bonnes propriétés moussantes alors que ceux dont la chaîne lipophile contient plus de 14 atomes de carbone sont des émulsionnants.

Dans un mode préféré de mise en œuvre du procédé de fabrication, la réaction de polyaddition de l'épihalohydrine du glycérol est effectuée en présence d'un catalyseur acide tel que le trifluorure de bore, le chlorure stannique ou le pentachlorure d'antimoine, à une température comprise entre 25 °C et 160 °C et de préférence entre 60 et 120 °C dans le cas où l'on utilise le trifluorure de bore dans la proportion de 1 à 2 % par rapport à la masse réactionnelle totale.

La réaction d'hydroxylation qui constitue la seconde phase du procédé est réalisée en tenant compte du fait que la préparation des alcools gras à partir des dérivés halogénés est une opération en général assez difficile, que la substitution est souvent incomplète et que la présence des sels minéraux dans lesquels on a fixé l'halogène du dérivé halogéné, a un effet gênant sur la solubilité et rend laborieuse une séparation du produit obtenu en fin de réaction.

Le procédé d'hydroxylation préféré est basé sur la réaction du dérivé halogéné de formule (II) avec un sel alcalin d'acide carboxylique de préférence au sein d'un solvant assurant à la fois la miscibilité des réactifs et la séparation facile de l'halogénure minéral formé.

Le sel alcalin d'acide carboxylique que l'on utilise dans cette phase d'hydroxylation est avantageusement un acétate en proportion stœchiométrique ou en léger excès (10 à 15 % au maximum) par rapport aux composés halogénés qui entrent dans la réaction.

On a constaté que les résultats restaient toujours aussi satisfaisants, que l'on ajoute les acétates en totalité en une seule fois au début de la réaction d'hydroxylation ou par fractions successives au cours de cette réaction.

Il est possible de régénérer les acétates *in situ* à partir des esters formés au cours de la réaction, par exemple par addition d'une solution aqueuse d'hydroxyde alcalin avec évaporation instantanée de l'eau.

Dans cette méthode, les solvants choisis interviennent par une réaction d'alkoolyse progressive des esters formés dans un stade intermédiaire. Parmi les solvants possédant les propriétés requises, on peut citer le propylène-glycol, le di-propylène-glycol, le diéthylène-glycol et ses éthers, l'éthylène-glycol, l'hexylène-glycol et le butoxy-2, éthanol dont les points d'ébullition sont suffisamment élevés pour éviter l'utilisation d'un autoclave.

De façon générale, on a constaté selon l'invention que les quantités de solvant à utiliser au cours de la phase d'hydroxylation doivent représenter au moins 50 % du poids d'éther polyhalogéné que l'on désire hydroxylé et, de préférence, de 100 à 400 % de ce poids. La réaction d'hydroxylation s'effectue à une température suffisamment élevée pour que la vitesse de réaction soit convenable et suffisamment basse pour qu'il n'y ait pas de dégradation des produits formés : une température comprise entre 150 °C et 200 °C répond à ces conditions et préférentiellement, une température de 180° à 190 °C. Les taux d'hydroxylation obtenus dans ces conditions sont toujours supérieurs à 90 %.

Enfin, pour éviter la coloration des produits obtenus au cours de la réaction d'hydroxylation, on a constaté qu'il suffisait d'ajouter des réducteurs tels que l'hypophosphite de sodium ou des borohydrures alcalins.

Parmi les composés de formule (I), ceux qui sont hydrosolubles détergents et moussants sont avantageusement utilisés en cosmétique, en particulier comme shampooing pour cheveux. De plus, il convient de souligner qu'en solution aqueuse à 5 % ils n'ont aucune agressivité et sont parfaitement tolérés par la muqueuse de l'œil. On a nettement établi cette propriété en effectuant des tests sur les

yeux d'un groupe de lapins selon les méthodes décrites par J. H. Draize, G. Woodard, H. O. Calvery dans *Journal of Pharmacology*, 1944, vol. 82, p. 377-389 et par J. H. Draize et E. A. Kelley dans *Proceeding of Scientific Section*, 17, 1-4 (1952) aucune lésion de quelque nature que ce soit n'a été relevée sur les muqueuses oculaires des lapins après les tests susmentionnés.

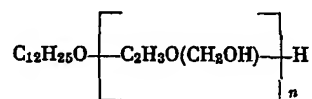
En outre les composés conformes à l'invention lorsqu'ils sont associés à des agents de surface cationiques ne donnent pas lieu à des effets de synergie d'agressivité. Au contraire, ils diminuent l'irritation provoquée par certains halogénures d'ammonium quaternaires.

La présente invention a d'ailleurs également pour objet des compositions destinées à être utilisées en cosmétique, en particulier comme shampoing ou comme émulsionnant, ces compositions étant essentiellement caractérisées par ce fait qu'elles contiennent au moins un composé de formule (I).

Les compositions cosmétiques utilisables comme shampoing sont de préférence des solutions aqueuses contenant environ de 1 % à 25 % de composés de formule (I); on peut ajouter à ces solutions des produits ou adjuvants habituellement utilisés en cosmétique comme, par exemple, des épaississants ou d'autres composés tensio-actifs ioniques ou non ioniques. Le lavage des cheveux au moyen de telles compositions leur confère un aspect brillant, doux et non électrique. On a constaté, par ailleurs, que les composés de formule (I) pouvaient être utilisés dans les compositions cosmétiques comme supports de teinture pour cheveux.

Pour mieux faire comprendre l'objet de l'invention, on va décrire maintenant, à titre illustratif et non limitatif, plusieurs exemples de préparation et d'utilisation des composés selon l'invention.

*Exemple 1.* — Préparation du composé :



$n$  ayant une valeur statistique moyenne d'environ 4.

*Première phase :* réaction de polyaddition.

Dans un ballon d'un litre muni d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un réfrigérant ascendant, on introduit 186 g d'alcool laurique et 1,5 ml d'un complexe acétique de fluorure de bore à 36 % de  $\text{BF}_3$ .

On chauffe le mélange à 75 °C et on ajoute goutte à goutte 389 g d'épichlorhydrine du glycérol; la réaction étant exothermique, la température se maintient entre 75 et 80 °C; la durée de l'opération est de soixante-quinze minutes. On laisse ensuite le mélange réactionnel revenir à température ambiante.

L'alcool laurique polyoxychloropropyléné ainsi obtenu est une huile de couleur jaune clair insoluble

dans l'eau. On vérifie par le dosage de la fonction époxyde que l'épichlorhydrine introduite a complètement réagi.

*Deuxième phase :* réaction d'hydroxylation.

On dissout 144 g d'acétate de potassium dans 360 g de dipropylène-glycol, puis on chauffe la solution ainsi obtenue à 180 °C sous atmosphère d'azote.

On ajoute alors en agitant 181 g du produit obtenu dans la première phase : l'opération dure trente minutes; on chauffe le mélange pendant deux heures trente entre 180 et 190 °C; après refroidissement à température ambiante, on sépare par filtration le chlorure de potassium formé, c'est-à-dire environ 96 % de la quantité qui se forme théoriquement.

A partir du filtrat, on évapore sous vide le dipropylène-glycol partiellement acétylé et on isole ainsi un produit sirupeux soluble dans l'eau.

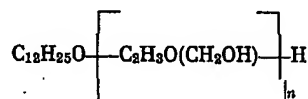
La détermination de l'indice de saponification, effectuée sur ce produit et sur le solvant recueilli, montre que la désacétylation du polyéther polyhydroxylé est réalisée dans une proportion de 85 %.

On reprend le produit dans 500 ml d'alcool absolu, on décolore la solution avec du noir végétal et l'on ajoute ensuite 300 mg d'éthylate de sodium dissous dans 10 ml d'alcool absolu : on laisse le mélange ainsi réalisé à température ambiante pendant six heures, ce qui permet l'achèvement de la désacétylation du produit. Après évaporation de l'acétate d'éthyle et de l'alcool, on recueille 147 g de produit dont les caractéristiques analytiques sont les suivantes :

Indice de saponification.....	0
Indice d'hydroxyle.....	546
Indice d'iode.....	1
Teneur en acétate de potassium.....	7 %

Ce composé se présente sous la forme d'un liquide sirupeux facilement soluble dans l'eau; il possède un bon pouvoir moussant et est parfaitement toléré par la muqueuse de l'œil.

*Exemple 2.* — Préparation du composé de formule :



$n$  ayant une valeur statistique moyenne d'environ 4.

Dans une *première phase*, on réalise la réaction de polyaddition de l'épichlorhydrine du glycérol sur l'alcool laurique selon le mode opératoire qui est décrit dans l'exemple 1.

Dans une *deuxième phase*, on effectue la réaction d'hydroxylation de la façon suivante :

On dissout 0,84 mole d'acétate de sodium cristallisé sous forme de trihydrate et 0,11 g d'hypophosphite de sodium dans 115 g de diéthylène

glycol. On chauffe la solution sous atmosphère d'azote. Lorsque la température atteint 120 °C, l'eau commence à distiller. A 140-145 °C, on observe une gélification.

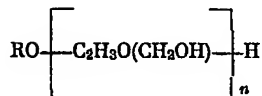
On ajoute alors, sous agitation, 115 g d'alcool laurique polyoxychloropropylné, et ceci en vingt minutes, la température étant maintenue à 140-145 °C. Le mélange réactionnel redevient fluide. On le chauffe à 180 °C pour terminer l'évaporation de l'eau.

On continue ensuite la réaction à 180-185 °C pendant trois heures. Dans ces conditions, 95,5 à 96 % de l'acétate de sodium mis en œuvre sont consommés. Après refroidissement à 80 °C, on filtre et on lave le chlorure de sodium précité avec 29 g de diéthylène-glycol à 80 °C.

Du filtrat on évapore le diéthylène-glycol sous vide et en chauffant progressivement jusqu'à 180 °C. On recueille d'une part 107 g de produit dont l'indice de saponification est de 64 et, d'autre part, 150 g de diéthylène-glycol partiellement acétylé (indice de saponification 244).

On termine ensuite la désacétylation du polyéther polyhydroxylé par saponification avec de la soude aqueuse à 13 %, à une température de 40-45 °C. La durée de cette opération est de une heure trente.

*Exemple 3.* — Préparation du composé :



(R représente une chaîne aliphatique linéaire de 12 à 14 atomes de carbone;  $n$  a une valeur statistique moyenne de 4).

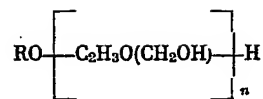
*Première phase* : réaction de polyaddition.

Suivant le mode opératoire de l'exemple 1, on fait réagir 370 g d'épichlorhydrine du glycérol avec 200 g d'un mélange d'alcool gras de coprah contenant essentiellement du dodécanol et du tétradécanol dans la proportion d'environ 70 % du premier pour 30 % du second. On obtient ainsi un polyéther polychloré.

*Deuxième phase* : réaction d'hydroxylation :

On dissout 114 g du composé obtenu dans 200 g de dipropylène-glycol. On chauffe la solution à 180 °C et on ajoute par petites fractions 80 g d'acétate de potassium. Après quatre heures trente de réaction à 180 °C on constate que 96 à 97 % de l'acétate introduit ont été consommés; on sépare le chlorure de potassium formé, on évapore le solvant et l'on réalise, comme indiqué dans l'exemple 1, une alcoolise à l'éthanol. On élimine ensuite l'acétate d'éthyle et l'alcool et l'on recueille 100,5 g de produit sirupeux soluble dans l'eau correspondant à la formule indiquée en tête de l'exemple.

*Exemple 4.* — Préparation du composé de formule :



(R représente une chaîne aliphatique linéaire de 12 à 14 atomes de carbone,  $n$  a une valeur statistique moyenne de 5,5 environ).

*Première phase* : réaction de polyaddition.

Selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 on fait réagir à 75-80 °C environ, 509 g d'épichlorhydrine du glycérol avec 194 g d'un mélange d'alcool gras contenant environ 70 % de dodécanol et 30 % de tétradécanol en présence de 1,5 ml de complexe acétique du fluorure de bore à 36 %  $\text{BF}_3$ .

On obtient ainsi un polyéther chloré.

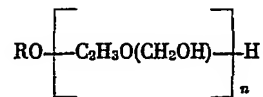
*Deuxième phase* : réaction d'hydroxylation.

On dissout 70 g du polyéther polychloré obtenu dans la première phase ci-dessus décrite dans 735 g de butoxy-2, éthanol. On chauffe la solution à 170 °C, puis on introduit par petites fractions, en quarante minutes, 55 g d'acétate de potassium anhydre.

Après sept heures de réaction à 170 °C, on laisse le mélange réactionnel revenir à température ambiante. Par filtration, on sépare 94 % de la quantité de chlorure de potassium qui se forme théoriquement. Après évaporation du solvant, on recueille 67,5 g de produit que l'on désacétyle ensuite par l'éthanol, en présence de potasse utilisée comme catalyseur. On élimine ensuite l'alcool et l'acétate d'éthyle.

Le polyéther polyhydroxyle obtenu est soluble dans l'eau et constitue un bon détergent moussant.

*Exemple 5.* — Préparation du composé :



(R est un radical alcoyl de 16 à 18 atomes de carbone,  $n$  a une valeur statistique moyenne de 6).

*Première phase* : réaction de polyaddition.

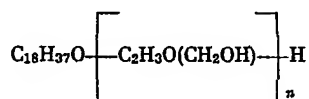
On opère selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1; on fait réagir, entre 70 et 80 °C, 416 g d'épichlorhydrine du glycérol avec 188 g d'un mélange d'alcool cétylique et d'alcool stéarylique en présence de 0,87 % de fluorure de bore. On obtient un polyéther polychloré.

*Deuxième phase* : réaction d'hydroxylation.

On traite 156 g du composé obtenu avec 144,5 g d'acétate de potassium dissous dans l'hexylène glycol à une température comprise entre 180 et 195 °C. On maintient la température pendant trois heures, puis on fait refroidir à 25 °C et on sépare le chlorure de potassium formé par filtration. On évapore ensuite l'hexylène glycol sous une pres-

sion de 15 à 20 mm de mercure en élevant progressivement la température jusqu'à 180 °C. On achève la désacétylation par éthanolyse avec l'éthylate de sodium comme catalyseur. On élimine l'acétate d'éthyle et l'alcool et on recueille 132 g d'un produit pâteux qui se dissout dans l'eau à 75 °C.

Exemple 6. — Préparation du composé :



$n$  a une valeur statistique moyenne de 10.

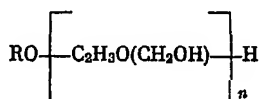
Première phase : réaction de polyaddition.

On fait réagir selon le mode opératoire de l'exemple 1, 462,5 g d'épichlorhydrine du glycérol sur 143,5 g d'alcool stéarylique en présence de 1,1 % de fluorure de bore. On maintient le mélange réactionnel pendant quatre heures entre 60 et 65 °C puis on chauffe à 120 °C pendant cinq minutes et on laisse ensuite sous agitation jusqu'au retour à la température ambiante. On obtient ainsi un polyéther polychloré.

Deuxième phase : réaction d'hydroxylation.

On chauffe 242,5 g du composé obtenu dans la première phase avec 200 g d'acétate de potassium en utilisant comme solvant 300 g de dipropylène-glycol. On laisse réagir pendant trois heures entre 185 et 190 °C; on dose alors l'ion chlorure et l'acétate de potassium et on trouve que le taux de transformation obtenu est compris entre 97 et 98 %. On isole le produit formé et l'on effectue ensuite une éthanolyse comme indiqué dans l'exemple 1; on obtient après évaporation de l'alcool et de l'acétate d'éthyle, 177 g d'un produit solide dont la solution aqueuse est légèrement opalescente à 25 °C et limpide à 60 °C.

Exemple 7. — Préparation du composé :



( $n$  a une valeur statistique moyenne de 5 et R est un radical alcoyle contenant de 11 à 16 atomes de carbone en chaîne ramifiée, ce radical étant dérivé d'un alcool obtenu par synthèse « Oxo »).

Première phase : réaction de polyaddition.

On fait réagir selon le mode opératoire de l'exemple 1, 231,2 g d'épichlorhydrine de glycérol sur 105,5 g d'un mélange d'alcool gras obtenu par synthèse « Oxo » et dont la chaîne hydrocarbonée ramifiée contient de 11 à 16 atomes de carbone, cette réaction étant effectuée en présence de 0,75 ml de complexe acétique de fluorure de bore.

On obtient ainsi un alcool polyoxychloropropyléné insoluble dans l'eau, de couleur brun foncé.

Deuxième phase : réaction d'hydroxylation.

On dissout 134,7 g de composé obtenu dans 876 g de dipropylène-glycol puis on ajoute à la solution 1 g de borohydrure de potassium. Le mélange chauffé sous agitation se décolore rapidement. On y introduit alors 100 g d'acétate de potassium puis 50 g de dipropylène-glycol. Après trois heures de réaction à 175-180 °C, on constate que 93,5 % de l'acétate de potassium mis en œuvre ont été consommés.

On sépare le chlorure de potassium par filtration puis on évapore le solvant en élevant progressivement la température jusqu'à 180 °C, sous pression réduite (15 à 20 mm de mercure). Le produit ainsi obtenu est ensuite soumis à une réaction d'éthanolyse en présence de potasse alcoolique comme catalyseur.

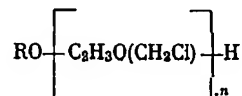
On élimine ensuite l'acétate d'éthyle et l'alcool et on recueille 135,55 g de liquide sirupeux qui se dissout facilement dans l'eau et que l'on peut utiliser comme détergent moussant.

Exemple 8

Première phase : réaction de polyaddition.

On fait réagir l'épichlorhydrine du glycérol sur un alcool oléique industriel ayant un indice d'hydroxyle de 207 et un indice d'iode de 88.

On obtient ainsi des mono-alcoyl-éthers polychlorés correspondant à la formule :



formule dans laquelle R désigne le radical dérivé de l'alcool utilisé comme matière première et  $n$  a les valeurs 2, 4, 5 ou 6.

Cette réaction est menée à 60 °C environ en utilisant comme catalyseur un complexe acétique de fluorure de bore à raison d'environ 0,25 ml pour 100 g de masse réactionnelle.

Deuxième phase : réaction d'hydroxylation.

On traite l'éther polychloré obtenu dans la première phase du présent exemple par une quantité stœchiométrique d'acétate de potassium, à une température d'environ 180-185 °C, pendant cinq heures; le solvant utilisé pour mener à bien cette réaction est le dipropylène glycol, la quantité de solvant étant égale en poids à celle de l'éther chloré et de l'acétate de potassium réunis.

Les produits obtenus à la fin de la réaction d'hydroxylation ont des propriétés qui sont résumées dans le tableau ci-dessous :

(Voir tableau, page suivante)

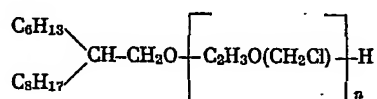
Exemple 9

Première phase : réaction de polyaddition.

Par réaction à 60 °C de 343 g d'alcool « Hexadé-

Valeur de $n$	Aspect	Solubilité
2.....	Huile jaune	Dispersible dans l'eau.
4.....	Pâte jaunâtre	Soluble dans l'eau avec trouble.
5.....	Pâte brun clair	Soluble en milieu hydroalcoolique (à 10 % d'alcool).
6.....	Pâte brun clair	Soluble dans l'eau.

cylique » (commercialisé par la Société Esso) avec 180 g d'épichlorhydrine du glycérol, en présence de 1,25 ml de complexe acétique du fluorure de bore, on obtient un éther polychloré de formule :



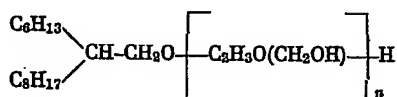
dans laquelle  $n$  a une valeur statistique moyenne de 1,5.

*Deuxième phase : réaction d'hydroxylation.*

On traite cet éther polychloré par l'acétate de potassium en excès de 5 % par rapport à la quantité stœchiométrique. Après cinq heures de réaction à 180 °C, on filtre le sel obtenu et on évapore le dipropylèneglycol utilisé comme solvant.

Le produit brut est ensuite saponifié avec de la soude aqueuse à 48 %, en poids, puis lavé à l'eau bouillante, afin d'éliminer les électrolytes, et séché.

Le monoéther « hexadécylique » de formule :



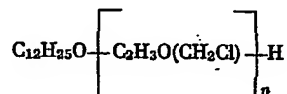
dans laquelle  $n$  a une valeur statistique moyenne de 1,5, est une huile presque incolore qui est dispersible dans l'eau. Le produit peut remplacer avantageusement le dérivé oléique ayant la même chaîne hydrophile. Du fait qu'il ne contient pas de liaison éthylénique, il n'est pas sujet au rancissement.

#### Exemple 10

*Première phase : réaction de polyaddition.*

On fait réagir à 85-90 °C, 372 g d'alcool laurique (c'est-à-dire du produit connu sous la marque commerciale de « Alfol-12 ») avec 278,5 g d'épichlorhydrine du glycérol en présence de 1,65 ml de complexe acétique du fluorure de bore.

On obtient un lauryléther ayant pour formule :



formule dans laquelle  $n$  a une valeur statistique moyenne de 1,5.

*Deuxième phase : réaction d'hydroxylation.*

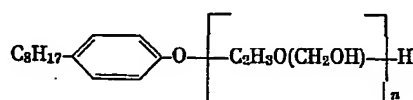
On traite 162 g de l'éther polychloré, préparé dans la première phase, par 74 g d'acétate de potassium dans 220 g de butoxy-2, éthanol à 170 °C pendant trois heures trente. Le produit brut obtenu est ensuite saponifié avec 95 g de soude à 30 % à une température de 50 à 60 °C. On ajoute au mélange réactionnel 250 ml d'eau. Par décantation on sépare la phase aqueuse contenant les électrolytes. On lave la phase organique à deux reprises avec une solution aqueuse de sulfate de soude à 15 %, préalablement chauffée à 70 °C.

*Troisième phase : préparation d'un dérivé sulfaté.*

On mélange 74 g de l'éther polyhydroxylé, préparé dans la deuxième phase, avec 6 g d'urée et on chauffe ce mélange à 90 °C. On ajoute alors 25 g d'acide sulfamique. L'ensemble est fortement agité avec un turbo-agitateur et chauffé sur bain d'huile jusqu'à 120 °C. La réaction est alors fortement exothermique et, bien qu'on interrompe le chauffage, la température s'élève à 140 °C.

Le produit de sulfatation obtenu se dissout facilement dans l'eau et constitue un bon détergent moussant.

*Exemple 11. — Préparation du composé :*



$n$  ayant une valeur statistique moyenne d'environ 6.

*Première phase : réaction de polyaddition.*

A 167 g d'octylphénol fondu, on ajoute 2,5 ml de complexe phénolique de fluorure de bore à 26 % de  $\text{BF}_3$ .

On introduit ensuite, sous agitation et goutte à goutte, 416 g d'épichlorhydrine du glycérol. On commence la réaction à 95 °C, puis on baisse la température jusqu'à 75 °C-80 °C dès que le mélange reste liquide à cette dernière température.

La durée totale de l'addition de l'épichlorhydrine est de soixante minutes. On rajoute 0,5 ml de complexe phénolique de fluorure de bore et on termine la réaction en laissant le mélange sous agitation.

En chauffant celui-ci au bain-marie bouillant sous le vide obtenu par une trompe à eau, on n'observe pas de perte de poids par évaporation de produits volatils. Le polyéther polychloré ainsi obtenu se présente sous forme d'une huile visqueuse.

*Deuxième phase : réaction d'hydroxylation.*

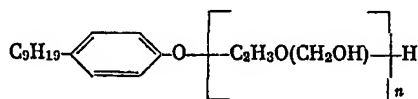
On dissout 300 g d'acétate de potassium dans 700 g de dipropylène-glycol, puis on chauffe la solution ainsi obtenue à 180 °C sous atmosphère d'azote.

On ajoute alors en agitant 398 g du produit obtenu dans la première phase : l'opération dure cent soixante-dix minutes; on chauffe le mélange pendant une heure quarante minutes entre 180 °C et 190 °C; après refroidissement à la température ambiante, on sépare par filtration le chlorure de potassium formé.

A partir du filtrat, on évapore sous vide le dipropylène-glycol partiellement acétylé.

On reprend le produit obtenu dans 750 ml d'alcool absolu, on décolore la solution avec du noir végétal, on ajoute ensuite 30 ml de potasse alcoolique demi-normale; on laisse le mélange ainsi réalisé à température ambiante pendant quatre heures trente minutes, ce qui permet l'achèvement de la désacétylation du produit. Après évaporation de l'acétate d'éthyle et de l'alcool, on recueille 335 g de produit répondant à la formule indiquée en tête de l'exemple et se présentant sous la forme d'un produit visqueux soluble dans l'eau. Ce composé possède un bon pouvoir moussant et est parfaitement toléré par la muqueuse de l'œil.

*Exemple 12.* — Préparation du composé :



$n$  ayant une valeur statistique moyenne de 6.

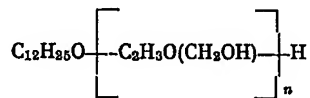
*Première phase :* réaction de polyaddition.

Suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, on fait réagir 416 g d'épichlorhydrine du glycérol avec 172 g de nonyl-phénol industriel. On obtient ainsi un polyéther polychloré.

*Deuxième phase :* réaction d'hydroxylation.

On dissout 300 g d'acétate de potassium dans 700 g de dipropylène-glycol. On chauffe la solution à 180 °C et on ajoute par petites fractions 392 g du produit obtenu dans la première phase. Après quatre heures de réaction à 180 °C, on sépare le chlorure de potassium formé, soit 95 % de la quantité théorique, on évapore le solvant et on réalise comme indiqué dans l'exemple 1, une alcoolyse à l'éthanol. On élimine ensuite l'acétate d'éthyle et l'alcool et on recueille 345 g de produit visqueux soluble dans l'eau correspondant à la formule indiquée en tête de l'exemple.

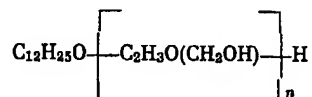
*Exemple 13.* — On prépare une solution aqueuse ayant la composition suivante :



( $n$  a une valeur statistique moyenne de 4) ... 10 g  
Bromure de cétyl-triméthyl-ammonium ... 3 g  
Acide lactique q.s.p. ... pH 5  
Eau, q.s.p. ... 100 g

On applique 10 cm<sup>3</sup> de cette composition sur une chevelure préalablement mouillée et on masse énergiquement de manière à émulsionner toutes les salissures. On rince abondamment à l'eau, puis on effectue une deuxième application de 8 à 10 cm<sup>3</sup> de produit : on obtient une mousse abondante et l'on rince. Les cheveux ainsi lavés sont brillants, doux et non électriques.

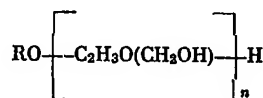
*Exemple 14.* — On prépare une solution aqueuse ayant la composition suivante :



( $n$  a une valeur statistique moyenne de 4) ... 15 g  
Diéthanolamide de coprah ... 1 g  
Polyéthylène glycol (poids moléculaire : 5.000.000) ... 0,1 g  
Eau, q.s.p. ... 100 g  
Le pH de la solution est de 7,5.

On applique 10 cm<sup>3</sup> de cette composition sur une chevelure préalablement mouillée et on masse énergiquement de manière à émulsionner toutes les salissures; on rince abondamment à l'eau, puis on effectue une deuxième application de 8 à 10 cm<sup>3</sup> de produit; on obtient une mousse abondante et l'on rince. Les cheveux ainsi lavés sont brillants, doux et non électriques.

*Exemple 15.* — On prépare une solution aqueuse ayant la composition suivante :

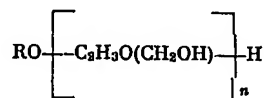


(R = radical alcoyle de 12 à 14 atomes de carbone;  $n$  a une valeur statistique moyenne de 4) ... 5 g

Alcoyl-sulfate éthoxylé, sel de Na ... 7 g  
Diéthanolamide de coprah ... 2 g  
Eau, q.s.p. ... 100 g  
Le pH de la solution est de 7,5.

On applique 10 cm<sup>3</sup> de cette composition sur une chevelure préalablement mouillée et on masse énergiquement de manière à émulsionner toutes les salissures; on rince abondamment à l'eau, puis on effectue une deuxième application de 8 à 10 cm<sup>3</sup> de produit : on obtient une mousse abondante et l'on rince. Les cheveux ainsi lavés sont brillants, doux et non électriques.

*Exemple 16.* — On prépare une émulsion ayant la composition suivante :

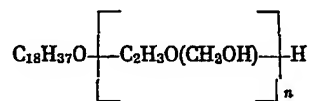




(R = radical alcoyle] de 16 à 18 atomes de carbone et  $n$  a une valeur statistique moyenne de 6) ..... 8 g  
Huile de paraffine..... 32 g  
Eau..... 60 g

L'émulsion obtenue, du type huile dans l'eau, est particulièrement fine, sans addition d'un autre émulsionnant et constitue un excellent lait démaquillant.

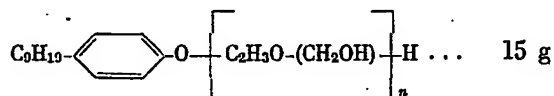
*Exemple 17.* — On prépare une émulsion ayant la composition suivante :



( $n$  a une valeur statistique moyenne de 10) .. 8 g  
Monostéarate de glycérol..... 4 g  
Huile de paraffine..... 28 g  
Eau..... 60 g

Le composé figurant à la première ligne de cette composition est insoluble à chaud dans les huiles; on est donc amené à le solubiliser avec du monostéarate de glycérol; on obtient ainsi une émulsion très fine, constituant un très bon lait démaquillant.

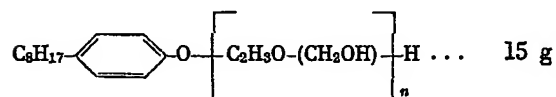
*Exemple 18.* — On prépare une solution aqueuse ayant la composition suivante :



$n$  ayant une valeur statistique moyenne de 6. 15 g  
Eau, q.s.p. .... 100 g  
Le pH de la solution est de 7.

On applique 10 cm<sup>3</sup> de cette solution sur une chevelure préalablement mouillée. On masse énergiquement puis on rince abondamment à l'eau et on effectue une deuxième application de 8 à 10 cm<sup>3</sup> de produit : on obtient une mousse abondante; on rince à nouveau et on sèche les cheveux. Les cheveux ainsi lavés sont brillants, doux et non électriques.

*Exemple 19.* — On prépare une solution aqueuse ayant la composition suivante :

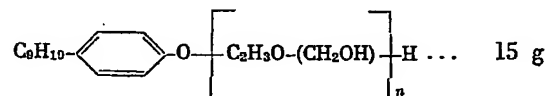


$n$  ayant une valeur statistique moyenne de 6.  
Eau, q.s.p. .... 100 g  
Le pH de la solution est de 7.

On applique 10 cm<sup>3</sup> de cette solution sur une chevelure préalablement mouillée. On masse énergiquement puis on rince abondamment à l'eau et on effectue une deuxième application de 8 à 10 cm<sup>3</sup> de produit : on obtient une mousse abondante; on rince à nouveau et on sèche les cheveux. Les

cheveux ainsi lavés sont brillants, doux et non électriques.

*Exemple 20.* — On prépare une solution aqueuse ayant la composition suivante :



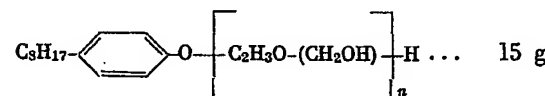
$n$  ayant une valeur statistique moyenne de 6.

Diéthanolamide laurique..... 2 g  
Carboxyméthylcellulose..... 0,2 g  
Eau, q.s.p. .... 100 g

Le pH de la solution est de 7,5.

On applique 10 cm<sup>3</sup> de cette solution sur une chevelure préalablement mouillée. On masse énergiquement puis on rince abondamment à l'eau et on effectue une deuxième application de 8 à 10 cm<sup>3</sup> de produit : on obtient une mousse abondante; on rince à nouveau et on sèche les cheveux. Les cheveux ainsi lavés sont brillants, doux et non électriques.

*Exemple 21.* — On prépare une solution aqueuse ayant la composition suivante :



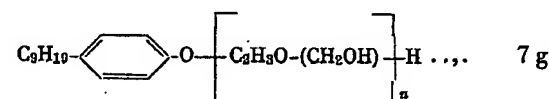
$n$  ayant une valeur statistique moyenne de 6.

Diéthanolamide laurique..... 2 g  
Carboxyméthylcellulose..... 0,2 g  
Eau, q.s.p. .... 100 g

Le pH de la solution est de 7,5.

On applique 10 cm<sup>3</sup> de cette solution sur une chevelure préalablement mouillée. On masse énergiquement puis on rince abondamment à l'eau et on effectue une deuxième application de 8 à 10 cm<sup>3</sup> de produit : on obtient une mousse abondante; on rince à nouveau et on sèche les cheveux. Les cheveux ainsi lavés sont brillants, doux et non électriques.

*Exemple 22.* — On prépare une solution aqueuse ayant la composition suivante :



$n$  ayant une valeur statistique moyenne de 6.

Alcool laurique oxyéthyléné à 12 molécules  
d'oxyde d'éthylène..... 5 g  
Diéthanolamide laurique..... 2 g  
Eau, q.s.p. .... 100 g

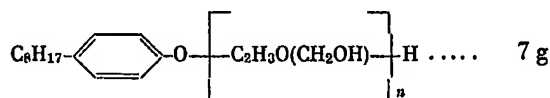
Le pH de la solution est de 6.

On applique 10 cm<sup>3</sup> de cette solution sur une chevelure préalablement mouillée. On masse énergiquement puis on rince abondamment à l'eau et on effectue une deuxième application de 8 à 10 cm<sup>3</sup>



de produit : on obtient une mousse abondante; on rince à nouveau et on sèche les cheveux. Les cheveux ainsi lavés sont brillants, doux et non électriques.

*Exemple 23.* — On prépare une solution aqueuse ayant la composition suivante :



$n$  ayant une valeur statistique moyenne de 6.

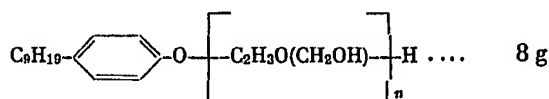
Alcool laurique oxyéthyléné à 12 molécules d'oxyde d'éthylène.....	5 g
Diéthanolamide laurique.....	2 g
Eau, q.s.p.....	100 g

Le pH de la solution est de 6.

On applique 10 cm<sup>3</sup> de cette solution sur une chevelure préalablement mouillée. On masse énergiquement de manière à émulsionner toutes les salissures; on rince abondamment à l'eau, puis on effectue une deuxième application de 8 à 10 cm<sup>3</sup> du produit; on obtient une mousse abondante que l'on rince.

Les cheveux ainsi lavés sont brillants, doux et non électriques.

*Exemple 24.* — On prépare une solution aqueuse ayant la composition suivante :



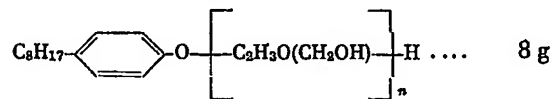
$n$  ayant une valeur statistique moyenne de 6.

Produit connu sous la marque commerciale de « Cétavlon ».....	3 g
Acide lactique, q.s.p.....	pH 3
Eau, q.s.p.....	100 g

On applique 10 cm<sup>3</sup> de cette solution sur une chevelure préalablement mouillée. On masse énergiquement de manière à émulsionner toutes les salissures; on rince abondamment à l'eau, puis on effectue une deuxième application de 8 à 10 cm<sup>3</sup> du produit; on obtient une mousse abondante que l'on rince.

Les cheveux ainsi lavés sont brillants, doux et non électriques.

*Exemple 25.* — On prépare une solution aqueuse ayant la composition suivante :



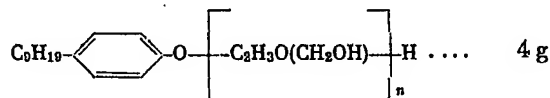
$n$  ayant une valeur statistique moyenne de 6.

Produit connu sous la marque commerciale de « Cétavlon ».....	3 g
Acide lactique, q.s.p.....	pH 3
Eau, q.s.p.....	100 g

On applique 10 cm<sup>3</sup> de cette solution sur une chevelure préalablement mouillée. On masse énergiquement de manière à émulsionner toutes les salissures; on rince abondamment à l'eau, puis on effectue une deuxième application de 8 à 10 cm<sup>3</sup> du produit; on obtient une mousse abondante que l'on rince.

Les cheveux ainsi lavés sont brillants, doux et non électriques.

*Exemple 26.* — On prépare une solution aqueuse ayant la composition suivante :



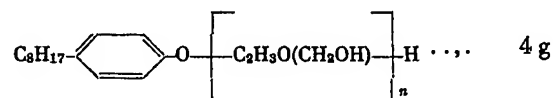
$n$  ayant une valeur statistique moyenne de 6.

Produit connu sous la marque commerciale de « Cétavlon ».....	3 g
Alcool laurique oxyéthyléné à 12 molécules d'oxyde d'éthylène.....	4 g
Acide lactique, q.s.p.....	pH 5
Eau, q.s.p.....	100 g

On applique 10 cm<sup>3</sup> de cette solution sur une chevelure préalablement mouillée. On masse énergiquement de manière à émulsionner toutes les salissures; on rince abondamment à l'eau, puis on effectue une deuxième application de 8 à 10 cm<sup>3</sup> du produit; on obtient une mousse abondante que l'on rince.

Les cheveux ainsi lavés sont brillants, doux et non électriques.

*Exemple 27.* — On prépare une solution aqueuse ayant la composition suivante :



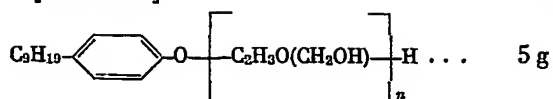
$n$  ayant une valeur statistique moyenne de 6.

Produit connu sous la marque commerciale de « Cétavlon ».....	3 g
Alcool laurique oxyéthyléné à 12 molécules d'oxyde d'éthylène.....	4 g
Acide lactique, q.s.p.....	pH 5
Eau, q.s.p.....	100 g

On applique 10 cm<sup>3</sup> de cette solution sur une chevelure préalablement mouillée. On masse énergiquement de manière à émulsionner toutes les salissures; on rince abondamment à l'eau, puis on effectue une deuxième application de 8 à 10 cm<sup>3</sup> du produit; on obtient une mousse abondante que l'on rince.

Les cheveux ainsi lavés sont brillants, doux et non électriques.

*Exemple 28.* — On prépare une solution aqueuse ayant la composition suivante :



$n$  ayant une valeur statistique moyenne de 6.

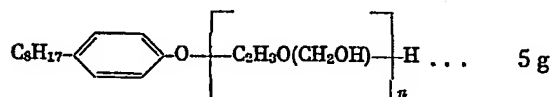
Lauryl-sulfate d'ammonium technique (100 %)	5 g
Diéthanolamide laurique	1 g
Eau, q.s.p.	100 g

Le pH de la solution est de 8.

On applique 10 cm<sup>3</sup> de cette solution sur une chevelure préalablement mouillée. On masse énergiquement de manière à émulsionner toutes les salissures; on rince abondamment à l'eau, puis on effectue une deuxième application de 8 à 10 cm<sup>3</sup> du produit; on obtient une mousse abondante que l'on rince.

Les cheveux ainsi lavés sont brillants, doux et non électriques.

*Exemple 29.* — On prépare une solution aqueuse ayant la composition suivante :



$n$  ayant une valeur statistique moyenne de 6.

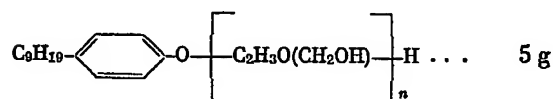
Lauryl sulfate d'ammonium technique (100 %)	5 g
Diéthanolamide laurique	1 g
Eau, q.s.p.	100 g

Le pH de la solution est de 8.

On applique 10 cm<sup>3</sup> de cette solution sur une chevelure préalablement mouillée. On masse énergiquement de manière à émulsionner toutes les salissures; on rince abondamment à l'eau, puis on effectue une deuxième application de 8 à 10 cm<sup>3</sup> du produit; on obtient une mousse abondante que l'on rince.

Les cheveux ainsi lavés sont brillants, doux et non électriques.

*Exemple 30.* — On prépare une solution ayant la composition suivante :



$n$  ayant une valeur statistique moyenne de 6.

Lauryl-sulfate de triéthanolamine technique (100 %)	6 g
Carboxyméthylcellulose	0,3 g
Eau, q.s.p.	100 g

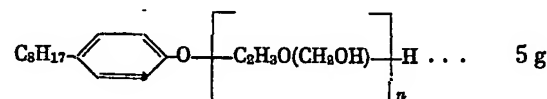
Le pH de la solution est de 7.

On applique 10 cm<sup>3</sup> de cette solution sur une chevelure préalablement mouillée. On masse énergiquement de manière à émulsionner toutes les salissures; on rince abondamment à l'eau, puis on

effectue une deuxième application de 8 à 10 cm<sup>3</sup> du produit; on obtient une mousse abondante que l'on rince.

Les cheveux ainsi lavés sont brillants, doux et non électriques.

*Exemple 31.* — On prépare une solution aqueuse ayant la composition suivante :



$n$  ayant une valeur statistique moyenne de 6.

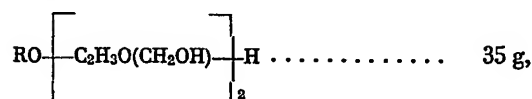
Lauryl sulfate de triéthanolamine technique (100 %)	6 g
Carboxyméthylcellulose	0,3 g
Eau, q.s.p.	100 g

Le pH de la solution est de 7.

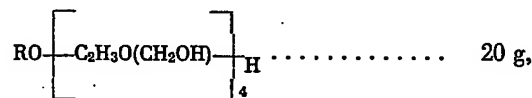
On applique 10 cm<sup>3</sup> de cette solution sur une chevelure préalablement mouillée. On masse énergiquement de manière à émulsionner toutes les salissures; on rince abondamment à l'eau, puis on effectue une deuxième application de 8 à 10 cm<sup>3</sup> du produit; on obtient une mousse abondante que l'on rince.

Les cheveux ainsi lavés sont brillants, doux et non électriques.

*Exemple 32.* — On prépare la composition suivante :



où R est un radical oléyl;



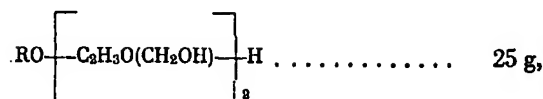
où R est un radical oléyl;

Butoxy-2, éthanol, 15 g;  
 Ammoniaque à 20 %, 12 cm<sup>3</sup>;  
 Acide éthylène diamine tétracétique, 0,3 g;  
 Bisulfite de sodium, 0,6 g;  
 Paratolulène diamine, 0,4 cm<sup>3</sup>;  
 Métadiamino-anisol, 0,04 g;  
 Résorcine, 0,2 g;  
 Méta-aminophénol, 0,10 g;  
 Para-aminophénol, 0,25 g;  
 Eau, q.s.p., 100 g.

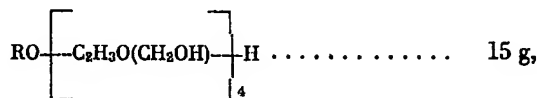
Cette solution est mélangée avec son volume d'eau oxygénée à 20 volumes; on obtient un beau gel transparent. Ce gel est appliqué sur des cheveux très gris pendant vingt-cinq minutes. Après lavage au shampooing, on obtient une nuance châtain.

Les cheveux une fois secs sont particulièrement doux et brillants.

Exemple 33. — On prépare la composition suivante :



où R est un radical oléyl;



où R est un radical oléyl;

Oléine, 6 g;

Chlorure de dicétyldiméthyl-ammonium à 50 % dans l'isopropanol, 12 g;

Butoxy-2, éthanol, 10 g;

Alcool éthylique, 8 g;

Ammoniaque à 20 %, 11 cm<sup>3</sup>;

Paratolulène diamino, 0,4 g;

Résorcine, 0,15 g;

Méta-aminophénol, 0,1 g;

Para-aminophénol, 0,7 g;

Méthyl para-aminophénol, 0,3 g;

Méta-diaminoanisole, 0,02 g;

Acide éthylène diamine tétracétique, 3 g;

Bisulfite de sodium, 0,6 g;

Eau, q.s.p., 100 g.

Cette solution est mélangée avec son volume d'eau oxygénée à 20 volumes. Appliquée sur des cheveux très gris pendant vingt-cinq à trente minutes, elle donne, après shampooing, une nuance châtain doré.

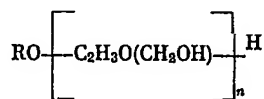
Les cheveux, après traitement, sont très doux et très faciles à démêler.

Il est bien entendu que les exemples ci-dessus décrits n'ont aucun caractère limitatif et pourront donner lieu à toute modification désirable sans sortir pour cela du cadre de l'invention; en particulier l'hydrophilie des composés selon l'invention pourra être augmentée, de façon connue, par réaction ultérieure avec une ou plusieurs molécules d'oxyde d'éthylène. De même, les composés selon l'invention pourront être transformés, de façon connue, en agents tensio-actifs ioniques, par l'introduction d'un groupement ionique, sulfate, carboxylate ou phosphate, par exemple.

#### RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet :

1° Un procédé de fabrication de composés tensio-actifs non ioniques de formule :



dans laquelle R représente une chaîne lipophile qui peut être un radical alcoyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé comportant de huit à vingt-deux atomes de carbone ou un radical alcoylaryl à chaîne alcoyle linéaire ou ramifiée et dans laquelle n est un nombre inférieur ou égal à 10 essentiellement caractérisé par ce fait que l'on fait agir par réaction de polyaddition sur un composé hydroxylé de formule R OH, R ayant la signification ci-dessus indiquée, n molécules d'épihalohydrine du glycérol et que l'on effectue ensuite l'hydroxylation du produit obtenu au moyen d'un sel d'acide carboxylique; ce procédé pouvant comporter en outre les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

a. La phase de polyaddition est effectuée en présence d'un catalyseur acide tel que le fluorure de bore, le chlorure stannique ou le pentachlorure d'antimoine;

b. La réaction de polyaddition est effectuée à une température comprise entre 25 et 160 °C, et de préférence entre 60 et 120 °C;

c. La réaction d'hydroxylation est effectuée au sein d'un solvant tel que, par exemple, le propylène-glycol, le dipropylène-glycol, l'hexylène-glycol, le diéthylène-glycol et ses éthers, l'éthylène-glycol ou le butoxy-2, éthanol;

d. La réaction d'hydroxylation est effectuée à une température comprise entre 150 et 200 °C environ et de préférence entre 180 et 190 °C;

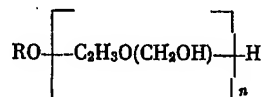
e. On ajoute, au cours de la réaction d'hydroxylation, des réducteurs tels que l'hypophosphite de sodium et des borohydrures alcalins;

f. Le sel alcalin d'acide carboxylique utilisé pour la réaction d'hydroxylation est un acétate alcalin;

g. L'acétate alcalin se trouve en proportion stoechiométrique ou en léger excès (10 à 15 % au maximum) par rapport aux composés halogénés à faire réagir;

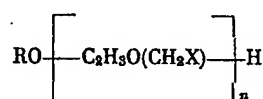
h. Les composés de formule (I) sont obtenus dans un mélange de composés correspondant à différentes valeurs de n, ces différentes valeurs étant réparties statistiquement autour d'une valeur moyenne.

2° A titre de produit industriel nouveau, les composés tensio-actifs non ioniques ayant pour formule :



formule dans laquelle R et n ont la signification donnée dans la revendication 1°.

3° A titre de produit industriel nouveau, les composés de formule :



dans laquelle R a la signification indiquée dans la revendication 1<sup>o</sup>, X est un halogène, par exemple le chlore ou le brome et  $n$  est un nombre supérieur à 2 et inférieur ou égal à 10.

4<sup>o</sup> A titre de produit industriel nouveau une composition cosmétique essentiellement caractérisée par ce fait qu'elle contient au moins un composé selon 2<sup>o</sup> du résumé, cette composition pouvant comporter en outre les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

a. Elle est utilisée comme shampooing pour cheveux;

b. Elle est utilisée comme support de teinture pour cheveux;

c. Elle est utilisée comme émulsionnant dans un lait démaquillant;

d. Les composés selon 2<sup>o</sup> du résumé se trouvent dans la composition en solution aqueuse dans une proportion comprise entre 1 et 25 %;

e. Les composés selon 2<sup>o</sup> du résumé se trouvent sous forme de crème ou de gel;

f. La composition est conditionnée en bombes aérosols;

g. La composition contient des produits ou adjuvants habituellement utilisés en cosmétique comme, par exemple, des épaississants ou des composés tensio-actifs autres que ceux mentionnés au 2<sup>o</sup> du résumé.

Société anonyme dite : L'ORÉAL

Par procuration :

Alain CASALONGA